



<p>(51) 国際特許分類6 B01J 23/44, C07C 11/02, 5/03, 5/09, C10G 45/40, 35/09</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/10863</p> <p>(43) 国際公開日 1998年3月19日(19.03.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03196</p> <p>(22) 国際出願日 1997年9月10日(10.09.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/261216 1996年9月11日(11.09.96)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日産ガードラー触媒株式会社 (NISSAN GIRDLER CATALYST CO., LTD.)(JP/JP) 〒102 東京都千代田区九段南3丁目9番14号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 北村忠邦(KITAMURA, Tadakuni)(JP/JP) 竹内浩三(TAKEUCHI, Kouzou)(JP/JP) 矢崎順一(YAZAKI, Junichi)(JP/JP) 佐藤裕三(SATOU, Yuzou)(JP/JP) 菅田守保(SUGETA, Moriyasu)(JP/JP) 〒939-27 富山県婦負郡婦中町笹倉635番地 日産ガードラー触媒株式会社 技術研究所内 Toyama, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 浜田治雄(HAMADA, Haruo) 〒107-91 東京都港区北青山3丁目3番7号 第1青山ビル2F Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CATALYST FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF HIGHLY UNSATURATED HYDROCARBON COMPOUND IN OLEFIN COMPOUND</p> <p>(54)発明の名称 オレフィン化合物類中の高不飽和炭化水素化合物選択水素添加用触媒</p> <p>(57) Abstract A palladium-base catalyst which can selectively hydrogenate highly unsaturated hydrocarbon compounds contained in small amounts in an olefin compound prepared by steam cracking or the like of naphtha without causing hydrogenation of the olefin as a side reaction and the precipitation of a carbonaceous material. The catalyst comprises palladium and alumina, and the exposed face of each palladium crystallite is mainly accounted for by (100) and (110) faces. Further, in the desorption of adsorbed hydrogen by heating, desorption peaks are observed in the temperature ranges of 40 to 90 °C and of 120 to 170 °C and the ratio of hydrogen desorption amount of the former to the latter is (4 : 6) to (3 : 7).</p>		

(57) 要約

ナフサのスチームクラッキング等によって得られるオレフィン化合物類中に少量含有する高不飽和炭化水素化合物類を、副反応としてのオレフィン水素添加、炭素質物質の析出を伴うことなく、選択的に水素添加するパラジウム系触媒を提供する。このパラジウム系触媒は、パラジウム、アルミナを構成成分とし、パラジウム微結晶の露出面が主として(100)、及び(110)面で占められ、吸着水素を加熱脱離した場合、脱離ピークが40～90℃、及び120～170℃の温度範囲で観察され、前者と後者の水素脱離量比が4:6～3:7を示す。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェコ共和国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
EE	エストニア	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
		LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
		LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

## 明細書

オレフィン化合物類中の高不飽和炭化水素化合物選択水素添加用触媒

## 技術分野

石油化学工業の基礎原料としての各種オレフィン化合物類は、通常ナフサのスチームクラッキングによって製造されるが、その中には高不飽和炭化水素化合物類が含有されており、高分子化学工業用原料として使用するためにはこれら化合物類を除去しなければならない。

高不飽和炭化水素化合物類除去方法としては、これら化合物を触媒存在下に水素と選択的に反応させて除去する方法、及び溶剤抽出によって除去する方法等があるが、本発明による触媒は前者の高不飽和炭化水素化合物を選択的に水素添加し、高純度のオレフィン化合物を得るための反応に適用される。

## 背景技術

高不飽和炭化水素化合物類の水素添加反応に対しては多くの金属が活性を有していることが知られているが、石油化学工業の中で行われているオレフィン化合物類を精製するための水素添加反応の場合、副反応としてのオレフィン化合物類水素添加によるオレフィン類の損失を防止するために高選択性を有する触媒が必要で、それに適合したものとしてパラジウム系触媒が使用されている。

選択水素添加反応で使用されるパラジウム系触媒は高選択性であるだけでなく活性にも優れているために反応は低温度から開始され、別の副反応として起こる触媒表面への炭素質物質付着等によって活性が低下し、反応効率が悪くなってきたら徐々に反応温度を上昇させ、高不飽和炭化水素化合物類が未反応のまま生成系に含有されるのを防ぎつつ操業され、オレフィン化合物類の水素添加反応が活発になる限界点付近まで温度が上昇したら反応を中断し、触媒を再生処理した後、再使用される。

パラジウム触媒存在下でのオレフィン化合物類とアセチレン化合物類の反応性を比較するとアセチレン化合物類の方が著しく高いが、反応系に

通常存在する量はオレフィン化合物類の方が圧倒的に多いので、アセチレン化合物類の水素添加に平行してオレフィン化合物類の水素添加も起こり、この副反応としてのオレフィン化合物類水素添加反応をできるだけ起こさない触媒であることが目的化合物の収率上好ましく、又この他に別の副反応としての高不飽和化合物類の重合による炭素質物質の触媒上への析出も起こり、触媒の活性を低下させるので、選択水素添加反応を長期間、安定的に操業することを困難にし、触媒の再生頻度を高くするので出来るだけこの物質の析出が少ない触媒であることが好ましい。

これら2種類の副反応に対するパラジウム触媒の作用を抑制するために、多くの触媒選択性改良方法、或いは触媒使用方法が提案されており、これまでに開示されている触媒を改良することによる選択性改善方法について公知となっている技術としては、助触媒成分の添加による方法、及び触媒物性を改善することによる方法に大別することが出来る。

パラジウム触媒に対し助触媒成分を添加することによる選択性改善の方法としては、例えば欧州特許第722776号公報、及び米国特許第5489565号公報等にはパラジウム・アルミナ触媒に銀及びアルカリフッ化物を添加することが、欧州特許第689872号公報中にはパラジウム・アルミナ触媒に銀を添加し、次いで液相還元して触媒を調製することが、仏国特許第2720956号公報中にはパラジウム・アルミナ触媒に周期律表第IB族元素及びアルカリ又はアルカリ土類元素を添加することが、仏国特許第2603578号公報中にはパラジウム・アルミナ触媒に金を添加することがそれぞれ開示されている。

触媒の物性改善による選択性改良方法としては、例えば米国特許第4762956号公報中にはパラジウム・アルミナ触媒の担体アルミナとして、3種類のアルミナ水和物混合物を高温焼成することが、特公昭第58-017835号中にはパラジウム・アルミナ触媒の担体として表面積が $55 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナを使用することが、特公昭第63-017813号及び特公昭第54-135711号公報中にはパラジウム・アルミナ触媒のパラジウム結晶の大きさを少なくとも $50 \text{ \AA}$ 以上とすることが、欧州特許第64301号公報中にはパラジウム・アルミナ触媒において、助触媒成分として銀を含有し、担体は表面積が $3 \sim 7$

$\text{m}^2/\text{g}$  の  $\alpha$  アルミナで、パラジウム担持層の厚さが 300 ミクロン以下とすることが開示されている。

触媒の物性改善に関するものの中で、有効成分であるパラジウムの物性改善を開示しているものは、パラジウムの結晶子径を 50 Å 以上とすることのみであり、担体上に担持されたパラジウム粒子の形態、化学的性質に関し、その結晶学的視点から解析し、パラジウム微結晶面の相違によって生ずるパラジウムと水素の相互作用の変化、触媒選択性に対する影響を考察し、その中で得られた知見に基づく触媒選択性の改良方法の提案は見られない。

#### 発明の開示

ナフサのスチームクラッキングによって得られるオレフィン化合物類の中に含有される不純物としての高不飽和炭化水素化合物を選択的に水素添加する触媒としてのパラジウム・アルミナ触媒は助触媒成分の添加、或いは触媒物性の改善によってその選択性は向上してきているが、まだ充分ではなく、反応中に併発的に、若しくは逐次的に起こる副反応としてのオレフィン化合物の水素添加を更に抑制することによるオレフィン化合物類収率向上、及び別の副反応としての高不飽和炭化水素化合物が重合することによる炭素質物質を抑制することによる安定操業期間延長、触媒再生頻度低減のための性能改善の余地はかなり残っている。

触媒の選択性は基礎物性としての表面積、細孔容積、或いは構成成分の結晶の大きさ等によって影響されることは言うまでもないが、複数の反応が併発的に、又は逐次的に起こる場合、特定の反応のみを促進することが触媒に求められることから、反応場としての触媒表面は促進すべき反応に適した物理的構造、若しくは結晶学的構造を有していることが必要と考えられる。

換言すれば、高度に選択性を要求される反応は触媒の構造に対して敏感であることが想定されることから、その触媒開発への取組方法としては結晶学的観点から触媒構造を設計し、それを実験室的に確認し、得られた知見を更に新たな触媒設計に役立てることを繰り返すことによって進めることができるが、これを可能にするためには基礎となる無機合成

化学的知識の蓄積がなされていることを前提とし、基本となる技術上の知識が乏しい現状では触媒成分の結晶学的構造の改善に有効と思われる考えを試行錯誤的に繰り返して実施し、開発を進めざるを得ない状況にあるが、高選択性触媒開発に対する手段として非常に有用である。

本発明者等はより優れた選択性を有するパラジウム触媒を開発するために、触媒の有効成分としてのパラジウム微結晶に関し、その結晶学的構造に着目し、原料パラジウムの種類、それらを担体に担持後の処理方法に検討を加え、得られた触媒につき、X線回折によるパラジウム微結晶の露出表面の検討、触媒に水素を吸着させた後、加熱脱離させ、その状況を観察することによる触媒の水素に対する吸着性の解析、及びこれらパラジウム微粒子の物理的、化学的特性とオレフィン化合物中の高不飽和炭化水素化合物の選択的水素添加反応の性能との関係を調べてきた。

オレフィン化合物類中の高不飽和炭化水素化合物を選択的に水素添加するパラジウム系触媒は、各種パラジウム化合物原料を担体に担持した後、乾燥、焼成、還元等を行って調製され、触媒の活性、選択性は使用されるパラジウム化合物原料の種類、担体の種類、担体へのパラジウム原料担持方法、乾燥、焼成及び還元方法等によって影響される。

パラジウム原料としては、水に対して可溶性であり、又適用される触媒調製方法の中で、最終的に触媒上に残留して触媒毒となるような成分を含まない化合物であればどのようなパラジウム化合物も使用することが出来るが、通常容易に入手することが出来る塩化パラジウム、塩化パラジウムナトリウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、テトラクロロパラジウム酸塩類、ジクロロジアンミンパラジウム、パラジウムのアンミン錯塩類、及びジニトロポリアンミンパラジウム類等が使用される。

担体として使用される物質は多孔性無機酸化物類であり、シリカ、アルミナ、酸化チタン等を挙げることができ、特にアルミナが一般的に使用され、触媒の物性改善による触媒選択性改善方法の一つとして好ましいアルミナの物性が開示されているが、目的とする反応の種類、適用する触媒の調製方法等によって適宜最適な担体が選択される。

パラジウム原料を担体上に担持する方法はパラジウム化合物水溶液に担体を加え、担体の吸着作用を利用するソーキング法、担体の細孔容積

内にパラジウム化合物水溶液を満たすことにより物理的にパラジウム化合物を担持させる浸漬法、含浸法、及びパラジウム化合物水溶液を担体にふりかけるスプレー法等によって行われる。

パラジウム化合物を担体に担持後、乾燥、焼成され、これらの処理は通常空気中で行われるが、特に焼成は担体上に担持されているパラジウム粒子の大きさに関係し、結果的に触媒の活性、選択性に影響するので慎重に焼成温度を選定し、実施する必要がある。

次いで触媒は還元されるが、この還元処理は通常気相中、水素によって加熱下に行われるが、別還元法として液相で、水溶性有機化合物類、ヒドラジン、ナトリウムボロンハイドライド等によって還元することも可能で、この場合パラジウム原料を担体に担持したものを直接還元してもよいが、乾燥、焼成した後、液相還元することも可能である。

このようにして得られた触媒では、通常担体上に担持されたパラジウム微粒子の形状は球形を有しており、結晶学的に(1 1 1)面が主に成長した特徴が見られ、水素を吸着させた後、加熱脱離させるとその脱離ピークは40～90℃の温度範囲、及び120～170℃の温度範囲に確認され、脱離水素量を比較すると前者の脱離量は後者の脱離量の1.5～2.5倍であり、パラジウムに弱く化学吸着した水素量が多く存在している。

本発明者等は行ってきた検討の中の一つとして、パラジウム化合物原料を担体上に担持後実施される処理方法に注目し、通常空気中焼成に代えて不活性気流中で、若しくは還元気流中で、比較的高温で熱処理し、最終的に得られた触媒につき、X線回折によるパラジウム微結晶の露出表面の検討、触媒に水素を吸着させた後、加熱脱離させ、その状況を観察することによる触媒の水素に対する吸着性の解析、及びこれらパラジウム微粒子の物理的、化学的特性とオレフィン化合物中の高不飽和炭化水素化合物の選択水素添加反応の性能との関係を調べた。

その結果、空気中焼成に代えて、不活性気流中、若しくは還元気流中、比較的高温で熱処理することによって得られた触媒は、X線回折によってパラジウム微粒子の露出結晶面を検討したところ、通常触媒と異なり、(1 0 0)面及び(1 1 0)面が主に成長した結晶形態を有して

いることが確認され、又水素を吸着させた後加熱脱離させたところ、脱離ピーク温度は通常触媒と同様に40～90℃、及び120～170℃の温度範囲に見られるが、水素脱離量は後者が前者の1.5～2.5倍であり、通常触媒とは異なり強く吸着している水素の割合が多くなっていることが確認された。

得られた触媒につき、オレフィン化合物類中の高不飽和化合物類の選択的水素添加反応を固定床加圧流通式反応装置によって行い、通常の調製方法によってアルミナ担体に塩化パラジウムを担持後、空气中で乾燥、焼成し、次いで水素還元することによって得られた触媒と性能比較を行ったところ、本発明による触媒は通常触媒よりも副反応としてのオレフィン化合物類の水素添加による損失が著しく少なく、又触媒上への高不飽和炭化水素化合物の重合による炭素質物質の析出もかなり少なかった。

パラジウム化合物原料を担体に担持後に行われる熱処理の雰囲気に関しては、不活性気流中で実施する場合、そのガスの種類は限定されないが、実用性の点から窒素、炭酸ガス、又はスチーム雰囲気が好きく、又熱処理を還元気流中で実施する場合は水素ガス、若しくは水素ガスを不活性気体で希釈したガスである。

熱処理温度は500～1200℃、好ましくは600～1000℃の範囲で、500℃以下の温度ではパラジウム粒子には(100)及び(110)結晶面の成長がみられず、又1200℃以上の温度では触媒が物性的に劣化し、良好な触媒を得ることが出来ない。

熱処理雰囲気が不活性気流である場合、触媒は還元する必要がある、通常触媒と同様に水素気流中で還元するのが好ましく、還元は100～500℃の温度範囲で1～2時間行い、これに対して熱処理雰囲気が還元気流である場合は、触媒を還元処理をする必要がないことは言うまでもない。

このようにして得られた触媒はパラジウム微粒子の結晶は、(100)面及び(110)面が主に成長した結晶形態を有し、水素を吸着させた後加熱脱離させた場合、脱離ピーク温度は通常触媒と同様に40～90℃、及び120～170℃の温度範囲に見られるが、通常触媒と異なり水素脱離量は後者が前者の1.5～2.5倍であると共に、パラジウ

ム単位重量当たりの表面積が  $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  ・パラジウムを有した触媒であった。

ここで使用することが出来るパラジウム原料は、熱処理によって分解され、最終的に触媒上に残留し、触媒毒となるような成分を含有していなければ良く、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、テトラクロロパラジウム酸アンモン、等を使用することが出来、担体上に担持するパラジウム量は  $0.02 \sim 3.0 \text{ wt. \%}$  の範囲である。

担体としてはアルミナが好ましくどのような形状のアルミナも使用することが出来るが、本触媒は成型体で使用されることから、粉状アルミナを出発原料にした場合、触媒製造過程で成型する必要がある、パラジウム担持後成型するとパラジウムは成型体内に均一に分布する結果となり、内部に存在するパラジウムは有効に使用されないで、アルミナとしては打錠品、円柱状若しくは直径方向の断面が歯車状の押出品、球状品等の成型体を使用するのが望ましく、その表面積  $1 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲のものを使用することが出来る。

パラジウム粒子がこれまでの触媒と異なる結晶面の成長状態を示し、水素を強吸着する割合の多い性質を有する触媒は、パラジウム化合物原料を担体に担持後、不活性気流中で熱処理後還元するか、又は還元気流中でパラジウム還元も兼ねて熱処理することによって得られるが、特定のパラジウム化合物を担体に担持後、液相還元することによっても得られる。

この場合も担体としては  $1 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲の表面積を有する打錠品、円柱状若しくは直径方向の断面が歯車状の押出品、球状品等のアルミナ成型体を使用することが好ましく、特定のパラジウム化合物として使用することが出来る原料類としては、ジニトロポリアンミンパラジウム類、ジクロロジアンミンパラジウム類等であり、担体上にパラジウムとして  $0.02 \sim 3.0 \text{ wt. \%}$  担持され、これらパラジウム化合物類の担体上への担持は、ソーキング法、スプレー法、浸漬法、含浸法によって行われ、担持操作終了後、乾燥するか、若しくは乾燥することなく直接液相還元し、次いで水洗、乾燥することによって目的とする触媒

が調製される。

これら触媒についても同様に、各種オレフィン原料中に含有されているアセチレン化合物類及びジエン化合物の選択水素添加反応を固定床加圧流通式反応装置によって行ったところ、副反応としてのオレフィン化合物の水素添加を起こすことなく、高不飽和炭化水素化合物のみを選択的に水素添加すると共に、別の副反応としての担体上への高不飽和炭化水素化合物の重合による炭素質物質の析出がほとんどない触媒であることが確認され、本発明を完成した。

これら触媒が高選択性を示す反応の範囲は反応物の炭素数による制限はなく、エチレン中のアセチレン、プロピレン中のプロパジエン及びメチルアセチレン、ブテン中のブタジエン類及びエチルアセチレン、分解ガソリン中のジエン類等の選択的水素添加に適用することが出来る。

石油化学工業の中で行われている各種オレフィン類中に含有されている高不飽和炭化水素化合物の選択水素添加反応は、反応物の炭素数によって反応条件が異なり、具体的にはエチレン中のアセチレンを選択的に水素添加する場合、エチレン、プロピレン混合オレフィン中のアセチレン、プロパジエン、メチルアセチレンを選択的に水素添加するフロントエンド方式においては、反応開始温度  $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$  で、活性低下につれて徐々に反応温度を上昇させ、温度が  $90 \sim 150^{\circ}\text{C}$  に達したら反応を中止し、触媒を再生した後反応を再開する方法が取られ、入口温度に対し反応熱による最高温度上昇は  $40 \sim 45^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$  以下とする必要があり、その他の条件では圧力  $5 \sim 35 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、 $\text{SV } 4000 \sim 8000 \text{ (1/Hr)}$  で行われ、これに対しエチレンとプロピレンを分離した後エチレン中のアセチレンを選択的に水素添加するテールエンド方式においては、反応温度  $25 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $\sim 30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、 $\text{SV } 2000 \sim 3500 \text{ (1/Hr)}$ 、水素/アセチレンのモル比  $1.1 \sim 3.0$  の条件であり、活性が低下してきた場合はフロントエンド方式と同様に再生を繰り返しつつ、反応温度  $25 \sim 120^{\circ}\text{C}$  の範囲内で水素添加反応が行われる。

プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンを選択的に水素添加

においては、エチレン中のアセチレン水素添加反応の場合と同様に気相中で行われる時は、反応温度 $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $4 \sim 25 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、 $\text{SV } 1000 \sim 3000 (1/\text{Hr})$ 、水素/(プロパジエン+メチルアセチレン)のモル比 $< 3.0$ の条件が採用されており、やはり活性が低下したら再生を繰り返しつつ反応温度 $55 \sim 175^{\circ}\text{C}$ の範囲で反応が行われ、これに対してプロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンの選択水素添加反応が液相で行われる時は、反応温度 $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $20 \sim 70 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、 $\text{LHSV} \sim 10 (1/\text{Hr})$ 、水素/(プロパジエン+メチルアセチレン)のモル比 $< 3.0$ の条件が通常使用され、気相反応の場合と同様に活性が低下したら再生を繰り返しつつ反応温度 $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲で反応が行われる。

一方、ブテン中のブタジエン、エチルアセチレンの選択的水素添加反応、及び分解ガソリン中のジエン類の選択的水素添加反応は液相で反応が行われ、これらの場合、反応温度 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $14 \sim 70 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、 $\text{LHSV} \sim 10 (1/\text{Hr})$ 、水素/液体原料の容積比 $50 \sim 350$ の条件下で行われ、活性が低下してきた場合、気相反応の時と同様に再生を繰り返しつつ反応温度 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で再生を繰り返しつつ反応が行われる。

石油化学工業の中で行われているこれら反応に対して本発明触媒を使用すると、副反応としてのオレフィン化合物類水素添加による目的物としてのオレフィン類の損失が著しく少なく、又別の副反応としての高不飽和炭化水素化合物の重合による炭素質物質の触媒上への析出も少ないことから、従来触媒よりも少ない触媒再生頻度で、長期間安定的に操業することが出来る。

#### 発明の効果

オレフィン化合物類中に少量含有される高不飽和炭化水素化合物を選択的に水素添加する反応に使用するパラジウム・アルミナ触媒において、本発明によって得られるパラジウム微粒子の露出結晶面として $(100)$ 面、及び $(110)$ 面で占められ、吸着水素の加熱による脱離ピークが $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、及び $120 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で観察され、前者

の温度範囲と後者の温度範囲で脱離する水素量の割合が4:6~3:7を示す触媒は高不飽和炭化水素化合物の選択的水素添加反応に対し優れた性能を示し、オレフィン類収率の向上、長期間の無再生操業を可能にし、実用した場合の経済的効果は非常に大きい。

次に本発明の内容を実施例によって具体的に説明するが、その中に記載されているX線回折によるパラジウム微粒子の結晶面の測定方法、パラジウムに対する水素の吸着、脱離試験方法、パラジウム表面積測定方法、及びエチレン中に含まれるアセチレンを選択水素添加する場合のフロントエンド方式、及びテールエンド方式の試験方法、プロピレン中に含まれるプロパジエン、メチルアセチレンの選択水素添加試験方法、ブテン中に含まれるブタジエン、エチルアセチレンの選択水素添加試験方法、及び分解ガソリン中に含まれるジエン類の選択水素添加試験方法は以下の通りである。

即ち、パラジウム微結晶の結晶面測定は、触媒をX線回折測定し、パラジウムの(200)、(220)、(111)回折ピークの半値幅より(100)、(110)、(111)面の結晶子径を算出することにより行い、パラジウムに対する水素の吸着、脱離による脱離水素量の測定は、触媒を110℃で60分間水素処理し、次いで30℃に冷却後60分間水素気流中に保存することによって触媒上に吸着された水素を、3℃/minで300℃まで加熱することによって脱離させ、その脱離量を測定することによって行い、又パラジウム表面積測定は触媒を水素還元した後300℃で脱気、次いで110℃で一酸化炭素を吸着させ、求められた吸着量から下記計算式によって算出した。

$$\text{表面積} = 444.9 \times \frac{106.42 \times \text{パラジウム} 1 \text{g 当たりの吸着一酸化炭素量 (ml)}}{22400}$$

一方、各種オレフィン化合物類中に含まれる高不飽和化合物類の選択水素添加反応は固定床加圧流通式反応装置を用い、ダウンフローで反応物を流通させ、エチレン中のアセチレン選択水素添加反応は気相で、その他の反応は全て液相で行い、反応物の種類ごとの試験条件及び活性、選択性算出方法或いは性能算出方法はそれぞれ以下の通りである。

エチレン中のアセチレン選択水素添加試験触媒還元、及び試験条件

触媒は予め還元処理した後試験され、その還元及び試験条件は以下の通り。

		条件 I (テールエンド方式)	条件 II (フロントエンド方式)
還元条件	触媒量	25 ml	25 ml
	GHSV	1000 hr. <sup>-1</sup>	2400 hr. <sup>-1</sup>
	温度	90 °C	90 °C
	圧力	15 kg/cm <sup>2</sup> G	1 atom
	時間	16 hr.	1.0 hr.
	ガス組成	水素 10% + 窒素 90%	水素 100%
試験条件	触媒量	25 ml	25 ml
	GHSV	5000 hr. <sup>-1</sup>	2400 hr. <sup>-1</sup>
	反応温度	65 °C	23~ °C
	圧力	15 kg/cm <sup>2</sup> G	15 kg/cm <sup>2</sup> G
	反応時間	8 hr.	8 hr.
	ガス組成		
	アセチレン	1.0 %	1450 ppm
	エチレン	97.5 %	43.4 %
	水素	1.5 %	22.9 %
	エタン	0 %	33.5 %
	一酸化炭素	0 ppm	250 ppm

活性、選択性算出方法

活性、選択性の算出方法はテールエンド方式とフロントエンド方式では異なり、その算出方法は以下の通りである。

テールエンド方式

$$\text{活性} = \frac{\Delta \text{アセチレン}}{\text{入口アセチレン濃度}} \times 100 (\%)$$

$$\text{選択性} = \frac{\Delta \text{エチレン}}{\Delta \text{アセチレン}} \times 100 (\%)$$

$$\Delta \text{アセチレン} = (\text{入口アセチレン濃度} - \text{出口アセチレン濃度})$$

$$\Delta \text{エチレン} = (\text{出口エチレン濃度} - \text{入口エチレン濃度})$$

性能の安定性：試験後に触媒中に生成したポリマー重量を測定し、1gのアセチレン転化量当たりのカーボン量を計算する。

単位：カーボン (g) / Converted C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (g)

## フロントエンド方式

活性： 出口アセチレン濃度が 1 ppm 以下になる温度（クリーンアップ温度）を測定。

選択性： （ライトオフ温度－クリーンアップ温度）

ライトオフ温度とはエチレンが急激に水添され始める温度を意味し、触媒層上部の温度の急激な上昇として測定できる。

尚、ガス分析はガスクロマトグラフを用い FID で分析した。

## プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレン選択水素添加試験

## 触媒還元及び試験条件

触媒還元、及び試験条件は以下の通りである。

還元条件	触媒量	5 ml
	GHSV	1000 hr. <sup>-1</sup>
	温度	110 °C
	圧力	20 kg/cm <sup>2</sup> G
	時間	17 hr.
	ガス組成	水素 100 %
試験条件 (条件Ⅲ)	触媒量	5 ml
	GHSV	20 hr. <sup>-1</sup>
	反応温度	20 °C
	圧力	25 kg/cm <sup>2</sup> G
	反応時間	24 hr.
	水素量	1.4 mol / (メチルアセチレン + プロパジエン)
	原料組成 (mol%)	
	メチルアセチレン	0.3088
	プロパジエン	0.0784
	プロピレン	94.3462
	プロパン	5.2304

## 触媒性能算出方法

原料及び生成物の分析結果より出口のメチルアセチレンが 5ppm になった時のプロピレン濃度を反応速度式より求め、触媒性能としてプロピレン gain を次の式により求めた。

$$\text{プロピレン gain (mol\%)} = \text{出口プロピレン濃度 (mol\%)} - \text{入口プロピレン濃度 (mol\%)}$$

## C4 留分中の 1,3-ブタジエン選択水素添加試験

## 触媒還元及び試験条件

触媒還元、及び試験条件は以下の通りである。

還元条件	触媒量	5 ml
	GHSV	1000 hr. <sup>-1</sup>
	温度	110 °C
	圧力	20 kg/cm <sup>2</sup> G
	時間	17 hr.
	ガス組成	水素 100 %
試験条件 (条件Ⅳ)	触媒量	5 ml
	LHSV	37 hr. <sup>-1</sup>
	反応温度	40 °C
	圧力	20 kg/cm <sup>2</sup> G
	反応時間	30 hr.
	水素量	2mol/(ジエン mol)
	原料組成 (mol%)	
	イソブタン	1.386
	n-ブタン	9.732
	1-ブテン	18.755
	2-ブテン	20.201
	イソブテン	49.403
	1,3-ブタジエン	0.478

#### 触媒性能算出方法

原料及び生成物の分析結果より出口の1,3-ブタジエンが10 ppm になった時の1-ブテン濃度を反応速度式より求め、触媒性能として1-ブテン収率を次の式により求める。

$$1\text{-ブテン収率}(\%) = \frac{\text{生成ガス中の1-ブテン含有量}(\text{mol}\%) }{\text{反応ガス中の1-ブテン含有量}(\text{mol}\%) } \times 100$$

分解ガソリン選択水素添加試験触媒還元及び試験条件

触媒還元、及び試験条件は以下の通りである。

還元条件	触媒量	25 ml
	ガス流量	25 NL/hr. <sup>-1</sup>
	温度、圧力	110℃、30 kg/cm <sup>2</sup> G
	時間	3 hr.
	ガス組成	水素 100 %
試験条件 (条件 V)	触媒量	25 ml
	LHSV	3.5 hr. <sup>-1</sup>
	反応温度	35 °C
	圧力	30 kg/cm <sup>2</sup> G
	反応時間	24 hr.
	水素量	25 NL/hr.
	原料組成	
	スチレン	3.5 %
	ベンゼン	47.2 %
	トルエン	18.6 %
	その他	30.7
	ジエン価	17.6
	臭素価	38.4

活性、選択性算出方法

触媒活性として次の 3 種類の転化率を求める。

ジエン転化率：反応前後の原料中のジエン価を無水マレイン酸を用いてマレイン化し、未反応の無水マレイン酸を滴定分析する事によってジエン価を定量した。

臭素価転化率：反応前後の原料中の臭素価を過剰の臭化カリウム－臭素酸カリウム標準溶液で処理後、過剰の臭素をヨウ化カリウムで還元し、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し定量した。

スチレン転化率：ガスクロマトグラフを用い、FIDで定量分析した。

実施例－1

塩化パラジウム 0.126 g を 100 cc のビーカー中に取り、3 規定塩酸水溶液 1.0 cc 及び純水 78 cc を加え、加熱、攪拌することによって塩化パラジウム水溶液 82 cc を調製した。一方表面積 25 m<sup>2</sup>/g、3 mm の球状アルミナ担体 150 g を 500 cc ビーカーに取り、

回転容器に設置して担体を回転させながら、スプレー容器に取った上記塩化パラジウム水溶液を5分間でスプレーした。スプレー終了後回転を止め10分間静置し、110℃で20時間空気中で乾燥して中間体としての塩化パラジウム担持アルミナを得た。

この中間体を窒素ガスで置換した電気炉に入れ、窒素ガスを1分間に100cc流しながら5時間かけて1000℃まで昇温した後、1000℃で4時間焼成することによって実施例1の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表1に、触媒の脱離水素量測定結果は表2に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表3に示した通りであった。

#### 実施例1-2

実施例1に於ける中間体としての塩化パラジウム担持アルミナを密閉式の反応管に入れ、10%水素と90%窒素の混合ガスで置換した後上記混合ガスを1分間に100cc流しながら5時間かけて1000℃まで昇温、1000℃で4時間焼成することによって実施例2の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表1に、触媒の脱離水素量測定結果は表2に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表3に示した通りであった。

#### 実施例1-3

実施例1に於ける中間体としての塩化パラジウム担持アルミナを密閉式の反応管に入れ、水素ガスで置換後、1分間に100cc流しながら5時間かけて1000℃まで昇温した後、1000℃で4時間焼成することによって実施例3の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表1に、触媒の脱離水素量測定結果は表2に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表3に示した通りであった。

### 比較例—1

実施例—1に於ける中間体としての塩化パラジウム担持アルミナを電気炉に入れ、空气中5時間かけて1000℃まで昇温した後、1000℃で4時間焼成することによって比較例—1の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表—1に、触媒の脱離水素量測定結果は表—2に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表—3に示した通りであった。

### 実施例—4

塩化パラジウム0.756gを100ccのビーカー中に取り、3規定塩酸水溶液4cc及び純水78ccを加え、加熱、攪拌することによって塩化パラジウム水溶液82ccを調製した。一方表面積25m<sup>2</sup>/g、直径3mmの球状アルミナ担体150gを500ccビーカーに取り、回転容器に設置して担体を回転させながら、スプレー容器に取った上記塩化パラジウム水溶液を5分間でスプレーした。スプレー終了後回転を止め10分間静置した後110℃で20時間空气中で乾燥して中間体としての塩化パラジウム担持アルミナを得た。

この中間体を窒素ガスで置換した電気炉に入れ、窒素ガスを1分間に100cc流しながら5時間かけて1000℃まで昇温した後、1000℃で4時間焼成することによって実施例—4の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表—1に、触媒の脱離水素量測定結果は表—2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンの水素添加反応の性能試験結果は表—4に示した通りであった。

### 実施例—5

実施例—4に於ける中間体としての塩化パラジウム担持アルミナを密閉式の反応管に入れ、10%水素と90%窒素の混合ガスで置換した後上記混合ガスを1分間に100cc流しながら5時間かけて1000℃まで昇温、1000℃で4時間焼成することによって実施例—5の触媒を

調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表－1に、触媒の脱離水素量測定結果は表－2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンの水素添加反応の性能試験結果は表－4に示した通りであった。

#### 実施例－6

実施例－4に於ける中間体としての塩化パラジウム担持アルミナを密閉式の反応管に入れ、水素ガスで置換後、1分間に100cc流しながら5時間かけて1000℃まで昇温した後、1000℃で4時間焼成することによって実施例－6の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表－1に、触媒の脱離水素量測定結果は表－2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンの水素添加反応の性能試験結果は表－4に示した通りであった。

#### 比較例－2

実施例－4に於ける中間体としての塩化パラジウム担持アルミナを電気炉に入れ、空气中5時間かけて1000℃まで昇温した後、1000℃で4時間焼成することによって比較例－2の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表－1に、触媒の脱離水素量測定結果は表－2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンの水素添加反応の性能試験結果は表－4に示した通りであった。

#### 実施例－7

パラジウム含有量が3g/lであるテトラクロロパラジウム酸アンモン溶液150ccを300ccのビーカーに秤り取り、この液に表面積150m<sup>2</sup>/g、直径3mmのアルミナ担体150gを浸漬、1時間保持することによって担体上にパラジウム化合物を担持させ、中間体としてのテトラクロロパラジウム酸アンモン担持アルミナを得た。

この中間体を窒素ガスで置換した電気炉に入れ、窒素ガスを1分間に100cc流しながら5時間かけて1000℃まで昇温した後1000℃で4時間焼成することによって実施例-7の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件IVによる性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又ブテン中の1,3-ブタジエン選択水素添加反応の性能試験結果は表-5に示した通りであった。

#### 比較例-3

実施例-7で得られたテトラクロロパラジウム酸アンモン担持アルミナを110℃で20時間乾燥後電気炉に入れ、空气中5時間かけて1000℃まで昇温後、1000℃で4時間焼成することによって比較例-3の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件IVによる性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又ブテン中の1,3-ブタジエン選択水素添加反応の性能試験結果は表-5に示した通りであった。

#### 実施例-8

パラジウム含有量が3g/lである硝酸パラジウム溶液150ccを300ccのビーカーに秤り取り、この液に直径3mmの表面積300m<sup>2</sup>/gのアルミナ担体を浸漬、1時間保持することによって担体上にパラジウム化合物を担持させ、110℃で20時間乾燥後密閉式の反応管に入れH<sub>2</sub>ガスで置換後、水素を1分間に100cc流しながら5時間かけて900℃まで昇温した後、900℃で4時間焼成することによって実施例-8の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件IVによる性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又ブテン中の1,3-ブタジエン選択水素添加反応の性能試験結果は表-5に、分解ガソリンの水素添加反応を行った結果は表-6に示した通りであった。

比較例－４

実施例－８の水素流通下の焼成に代えて、空気中での焼成により比較例－４の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件IVによる性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表－１に、触媒の脱離水素量測定結果は表－２に、又ブテン中の１，３－ブタジエン選択水素添加反応の性能試験結果は表－５に、分解ガソリンの水素添加反応を行った結果は表－６に示した通りであった。

実施例－９

表面積  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  の  $3 \text{ mm}$  の球状アルミナ担体  $150 \text{ g}$  を  $500 \text{ cc}$  ビーカーに取り、回転容器に設置して担体を回転させながら、予め調製したパラジウム濃度  $18.1 \text{ g/l}$  のテトラシアノパラジウム酸ナトリウム水溶液  $83 \text{ cc}$  をスプレー容器に取り５分間でスプレーした。スプレー終了後回転を止め１０分間静置した後  $110^\circ\text{C}$  で２０時間空気中で乾燥後、更に窒素ガスで置換した電気炉に入れ、窒素ガスを１分間に  $100 \text{ cc}$  流しながら４時間かけて  $800^\circ\text{C}$  まで昇温した後、 $800^\circ\text{C}$  で４時間焼成して中間体としてのパラジウム担持アルミナを得た。

一方、ソジウムボロンハイドライドを純水に溶かして５％還元液を  $162 \text{ cc}$  調製した。この還元液に上記パラジウム化合物を室温で１時間漬けて、パラジウム還元を行い、更に水洗し空気中、 $110^\circ\text{C}$  で２０時間乾燥することによって実施例－９の触媒を調製し、得られた触媒の成分、物性測定及び条件Vによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表－１に、触媒の脱離水素量測定結果は表－２に、又分解ガソリンの水素添加反応の性能試験結果は表－６に示した通りであった。

実施例－１０

実施例－９に於ける  $800^\circ\text{C}$  で４時間焼成後のパラジウム担持アルミナを、 $162 \text{ cc}$  の純水、 $0.14 \text{ g}$  のカ性ソーダ、ホルマリン溶液  $7 \text{ cc}$  を加え、 $60^\circ\text{C}$  に加温した還元液に１時間漬けて、パラジウム還元を行い、更に水洗、 $110^\circ\text{C}$  で２０時間乾燥することによって実施例－１０の触媒を調製し、得られた触媒の成分、物性測定及び条件Vによっ

て性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又分解ガソリンの水素添加反応の性能試験結果は表-6に示した通りであった。

#### 比較例-5

実施例-9に於ける800℃で4時間焼成前のパラジウム担持アルミナを電気炉に入れ、空气中4時間かけて900℃まで昇温した後、900℃で4時間焼成することによって比較例-5の触媒を調製したこと以外は実施例-10と全く同じ処理法方によって比較例-5の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Vによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又分解ガソリンの水素添加反応の性能試験結果は表-6に示した通りであった。

#### 実施例-11

パラジウム含有量が0.3g/lであるジニトロジアンミンパラジウム-硝酸溶液150ccを300ccのビーカーに秤り取り、この液に直径3mmの表面積90m<sup>2</sup>/gのアルミナ担体を浸漬、1時間保持することによって、担体上にパラジウム化合物を担持させ、中間体としてのジニトロジアンミンパラジウム担持アルミナを得た。

この中間体を別に準備しておいた60℃に加温の5%蟻酸ソーダ水溶液に1時間漬けることによってパラジウム還元を行い、次いで水洗、110℃で20時間乾燥することによって実施例-11の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件I、条件IIによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表-3に示した通りであった。

#### 実施例-12

パラジウム含有量が0.5g/lであるジニトロジアンミンパラジウム-硝酸溶液150ccを300ccのビーカーに秤り取り、この液に

直径 3 mm の表面積  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  のアルミナ担体を浸漬、1 時間保持することによって、担体上パラジウム化合物を担持させ、中間体としてのジニトロジアンミンパラジウム担持アルミナを得た。

この中間体を別に準備しておいた  $60^\circ\text{C}$  に加温の 5% 蟻酸ソーダ水溶液に 1 時間漬けることによってパラジウム還元を行い、次いで水洗、 $110^\circ\text{C}$  で 20 時間乾燥することによって実施例 - 12 の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件 I、条件 II によって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表 - 1 に、触媒の脱離水素量測定結果は表 - 2 に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表 - 3 に示した通りであった。

#### 実施例 - 13

パラジウム含有量が  $3 \text{ g/l}$  であるジニトロジアンミンパラジウム - 硝酸溶液  $150 \text{ cc}$  を  $300 \text{ cc}$  のビーカーに秤り取り、この液に直径 3 mm の表面積  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  のアルミナ担体を浸漬、1 時間保持することによって、担体上にパラジウム化合物を担持させ、中間体としてのジニトロジアンミンパラジウム担持アルミナを得た。

この中間体を別に準備しておいた  $60^\circ\text{C}$  に加温の 5% 蟻酸ソーダ水溶液に 1 時間漬けることによってパラジウム還元を行い、次いで水洗、 $110^\circ\text{C}$  で 20 時間乾燥することによって実施例 - 13 の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分物性測定及び条件 III、条件 IV、条件 V によって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表 - 1 に、触媒の脱離水素量測定結果は表 - 2 に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレン選択水素添加反応の性能試験結果は表 - 4 に、ブテン中の 1,3 - ブタジエン選択水素添加反応の性能試験結果は表 - 5 に、分解ガソリンの選択水素添加反応の性能試験結果は表 - 6 にそれぞれ示した通りであった。

#### 実施例 - 14

実施例 - 11 のジニトロジアンミンパラジウム - 硝酸溶液のパラジウム濃度を  $3 \text{ g/l}$  に変えた以外は実施例 - 11 と同様にし、実施例 - 1

4の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンの選択水素添加反応の性能試験結果は表-4に示した通りであった。

#### 実施例-15

実施例-12のジニトロジアンミンパラジウム-硝酸溶液のパラジウム濃度を3g/lに変えた以外は実施例-12と同様にし、実施例-15の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンの選択水素添加反応の性能試験結果は表-4に示した通りであった。

#### 比較例-6

実施例-12の中間体を110℃で20時間乾燥後電気炉に入れ、空气中5時間かけて900℃まで昇温後900℃で4時間焼成することによって比較例-6の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表-3に示した通りであった。

#### 比較例-7

実施例-13の中間体を110℃で20時間乾燥後電気炉に入れ、空气中5時間かけて900℃まで昇温後900℃で4時間焼成することによって比較例-7の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲ、条件Ⅳ、条件Ⅴによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレン選択水素添加反応の性能試験結果は表-4に、ブテン中の1,3-ブタジエン選択水素添加反応の性能試験結果は表-5に、分解ガソリンの選択水素添加反応の性能試験結果は表-6にそれ

ぞれ示した通りであった。

#### 実施例－１６

パラジウム含有量が $0.5\text{ g/l}$ であるジニトロテトラアンミンパラジウム溶液 $150\text{ cc}$ を $300\text{ cc}$ のビーカーに秤り取り、この液に直径 $3\text{ mm}$ の表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ担体を浸漬、 $1$ 時間保持することによって、担体上にパラジウム化合物を担持させ、中間体としてのジニトロテトラアンミンパラジウム担持アルミナを得た。

この中間体を別に準備しておいた室温の $2\%$ ソチウムボロンハイドライド水溶液に $1$ 時間漬けることによってパラジウム還元を行い、次いで水洗、 $110^\circ\text{C}$ で $20$ 時間乾燥することによって実施例－１６の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表－１に、触媒の脱離水素量測定結果は表－２に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表－３に示した通りであった。

#### 実施例－１７

実施例－１６のジニトロテトラアンミンパラジウム溶液のパラジウム濃度を $3\text{ g/l}$ に変えた以外は実施例－１６と同様にし、実施例－１７の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表－１に、触媒の脱離水素量測定結果は表－２に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレンの選択水素添加反応の性能試験結果は表－４に示した通りであった。

#### 比較例－８

実施例－１６の中間体を $110^\circ\text{C}$ で $20$ 時間乾燥後電気炉に入れ、空气中 $5$ 時間かけて $900^\circ\text{C}$ まで昇温後 $900^\circ\text{C}$ で $4$ 時間焼成することによって比較例－８の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表－１に、触媒の脱離水素量測定結果は表－２に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表－３に示した通りであった。

比較例－9

実施例－17の中間体としてのジニトロテトラアンミンパラジウム担持アルミナを110℃で20時間乾燥後電気炉に入れ、空气中5時間かけて900℃まで昇温後900℃で4時間焼成することによって比較例－9の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅲによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表－1に、触媒の脱離水素量測定結果は表－2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレン選択水素添加反応の性能試験結果は表－4に示した通りであった。

実施例－18

ジニトロジアンミンパラジウムを用いて、パラジウム濃度0.3g/lの水溶液150ccを300ccのビーカー中に取り、これに予め準備しておいた表面積30m<sup>2</sup>/gの3mmの球状アルミナ担体150gを浸漬、1時間保持することによって担体上にパラジウム化合物を担持した後、空气中110℃で20時間乾燥した。更に、空气中200℃で2時間加熱処理を行い中間体としてのパラジウム担持アルミナを得た。この中間体を、5%蟻酸ソーダ162cc水溶液に加え60℃に加温した還元液に1時間漬けて、パラジウム還元を行い、更に水洗後、空气中110℃で20時間乾燥することによって実施例－18の触媒を調製し、得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表－1に、触媒の脱離水素量測定結果は表－2に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表－3に示した通りであった。

実施例－19

実施例－18の110℃で20時間乾燥したパラジウム担持アルミナを更に、空气中250℃で2時間加熱処理を行ったこと以外は実施例－18と全く同じ処理方法によって実施例－19の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件Ⅰ、条件Ⅱによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表－1に、触媒の脱離水素量測定結果は表－2に、又エチ

レン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表-3に示した通りであった。

#### 比較例-10

実施例-18のパラジウム濃度0.3g/lのジニトロジアンミンパラジウム水溶液150ccに代えてパラジウム濃度0.3g/lの塩化パラジウム水溶液150ccを使用した以外は、実施例-18と全く同様にして比較例-10の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件I、条件IIによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面の測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又エチレン中のアセチレン選択水素化反応の性能試験結果は表-3に示した通りであった。

#### 実施例-20

実施例-18のパラジウム濃度0.3g/lのジニトロジアンミンパラジウム水溶液150ccに代えてパラジウム濃度3.0g/lのジニトロジアンミンパラジウム水溶液150ccを使用した以外は、実施例-18と全く同様にして実施例-20の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件IIIによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレン選択水素添加反応の性能試験結果は表-4に示した通りであった。

#### 比較例-11

実施例-18のパラジウム濃度0.3g/lのジニトロジアンミンパラジウム水溶液150ccに代えてパラジウム濃度3.0g/lの塩化パラジウム水溶液150ccを使用した以外は、実施例-18と全く同様にして比較例-11の触媒を調製し、更に得られた触媒の成分、物性測定及び条件IIIによって性能試験を行ったところ、パラジウム含有量、パラジウム表面積、パラジウム結晶面測定結果は表-1に、触媒の脱離水素量測定結果は表-2に、又プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレン選択水素添加反応の性能試験結果は表-4に示した通りであった。

表-1 触媒のパラジウムに関する含有量、表面積、結晶面測定結果

	含有量 (wt. %)	表面積 (m <sup>2</sup> /gパラジウム)	結晶面
実施例-1	0.05	17	(100), (110)面が主に成長
実施例-2	"	23	"
実施例-3	"	8	"
比較例-1	"	15	(111)面が主に成長
実施例-4	0.30	12	(100), (110)面が主に成長
実施例-5	"	28	"
実施例-6	"	10	"
比較例-2	"	12	(111)面が主に成長
実施例-7	0.30	30	(100), (110)面が主に成長
比較例-3	"	27	(111)面が主に成長
実施例-8	0.30	34	(100), (110)面が主に成長
比較例-4	"	40	(111)面が主に成長
実施例-9	1.0	27	(100), (110)面が主に成長
実施例-10	"	33	"
比較例-5	"	35	(111)面が主に成長
実施例-11	0.03	29	(100), (110)面が主に成長
実施例-12	0.05	32	"
実施例-13	0.30	38	"
比較例-6	0.05	39	(111)面が主に成長
比較例-7	0.30	45	"
実施例-14	0.30	25	(100), (110)面が主に成長
実施例-15	"	28	"
実施例-16	0.05	22	"
比較例-8	"	35	(111)面が主に成長
実施例-17	0.30	25	(100), (110)面が主に成長
比較例-9	"	39	(111)面が主に成長
実施例-18	0.03	70	(100), (110)面が主に成長
実施例-19	"	90	"
比較例-10	"	110	(111)面が主に成長
実施例-20	0.30	50	(100), (110)面が主に成長
比較例-11	"	120	(111)面が主に成長

表-2 触媒の脱離水素量測定結果

	水素脱離量比 (低温度脱離量:高温度脱離 量)
実施例-1	3.7:6.3
実施例-2	3.5:6.5
実施例-3	4.0:6.0
比較例-1	6.9:3.1
実施例-4	4.0:6.0
実施例-5	3.3:6.7
実施例-6	3.8:6.2
比較例-2	7.5:2.5
実施例-7	3.4:6.6
比較例-3	7.0:3.0
実施例-8	3.1:6.9
比較例-4	7.5:2.5
実施例-9	3.0:7.0
実施例-10	3.3:6.7
比較例-5	7.1:2.9
実施例-11	3.2:6.8
実施例-12	3.7:6.3
実施例-13	4.0:6.0
比較例-6	7.5:2.5
比較例-7	7.8:2.2
実施例-14	3.1:6.9
実施例-15	3.4:6.6
実施例-16	3.3:6.7
比較例-8	7.3:2.7
実施例-17	3.0:7.0
比較例-9	7.2:2.8
実施例-18	3.5:6.5
実施例-19	4.0:6.0
比較例-10	6.0:4.0
実施例-20	3.1:6.9
比較例-11	6.5:3.5

表-3 エチレン中のアセチレン選択水素添加反応試験結果

	テールエンド方式			フロントエンド方式	
	活性 (%)	選択性 (%)	ポリマ-生成量 (g/Conv. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> g)	活性 (℃)	選択性 (℃)
実施例-1	95	33	0.035	40	22
実施例-2	98	35	0.032	39	24
実施例-3	95	32	0.037	41	21
比較例-1	95	23	0.068	39	14
実施例-11	90	36	0.035	42	21
実施例-12	95	34	0.041	42	22
比較例-6	96	23	0.070	39	13
実施例-16	95	36	0.039	42	22
比較例-8	95	25	0.073	40	13
実施例-18	97	33	0.035	39	21
実施例-19	98	31	0.038	39	20
比較例-10	98	23	0.080	42	12

表-4 プロピレン中のプロパジエン、メチルアセチレン選択水素添加反応試験結果

	分析結果				推定プロピレンgain (mol%)
	メチルアセチレン	プロパジエン	プロピレン	プロパン	
実施例-4 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	0.0623
	0.0291	0.0165	94.5691	5.3491	
実施例-5 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	0.1075
	0.0211	0.0122	94.5840	5.3465	
実施例-6 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	0.0707
	0.0323	0.0182	94.5723	5.3410	
比較例-2 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	-0.1915
	0.0308	0.0171	94.4784	5.4375	
実施例-14 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	0.1031
	0.0198	0.0123	94.5805	5.3512	
実施例-15 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	0.0601
	0.0210	0.0121	94.5640	5.3667	
実施例-16 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	0.0390
	0.0199	0.0110	94.5546	5.3783	
比較例-7 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	-0.2207
	0.0186	0.0103	94.4391	5.4958	
実施例-17 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	0.0887
	0.0213	0.0120	94.5764	5.3541	
比較例-9 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	-0.2069
	0.0201	0.0113	94.4498	5.4826	
実施例-20 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	0.0815
	0.0232	0.0119	94.5758	5.3529	
比較例-11 入口	0.3088	0.0784	94.3462	5.2304	-0.2012
	0.0239	0.0113	94.4643	5.4643	

表-5 プテン中の1,3-ブタジエン選択水素添加反応試験結果

	分析結果 (%)						解析結果
	イソブタン	n-ブタン	1-ブテン	2-ブテン	イソブテン	1,3-ブタジエン	1-ブテン 収率 (%)
実施例-7 入口	1.386	9.732	18.755	20.201	49.403	0.478	
出口	1.387	10.235	17.883	21.046	49.402	0.003	90.2
比較例-3 入口	1.386	9.732	18.755	20.201	49.403	0.478	
出口	1.388	10.332	16.111	22.712	49.400	0.012	74.1
実施例-8 入口	1.386	9.732	18.755	20.201	49.403	0.478	
出口	1.397	10.033	17.921	21.200	49.397	0.007	90.5
比較例-4 入口	1.386	9.732	18.755	20.201	49.403	0.478	
出口	1.390	10.110	16.300	22.746	49.398	0.009	75.0
実施例-13 入口	1.386	9.732	18.755	20.201	49.403	0.478	
出口	1.391	10.319	17.823	21.020	49.400	0.002	92.7
比較例-7 入口	1.386	9.732	18.755	20.201	49.403	0.478	
出口	1.392	10.003	16.755	22.383	49.398	0.025	74.9

表-6 分解ガソリン選択水素添加反応試験結果

	ジエン転化率 (%)	臭素価転化率 (%)	スチレン転化率 (%)	選択性
実施例-8	74	39	82	1.9
比較例-4	76	48	85	1.6
実施例-9	87	40	95	2.2
実施例-10	86	43	96	2.0
比較例-5	89	56	98	1.6
実施例-13	62	29	68	2.1
比較例-7	63	37	72	1.7

## 性能計算式

$$\text{ジエン転化率}(\%) = \frac{\text{反応物中のジエン量}(\text{mol}\%) - \text{生成物中のジエン量}(\text{mol}\%)}{\text{反応物中のジエン量}(\text{mol}\%)} \times 100$$

$$\text{臭素価転化率}(\%) = \frac{\text{反応物中の臭素価量} - \text{生成物中の臭素価量}}{\text{反応物中の臭素価量}} \times 100$$

$$\text{スチレン転化率}(\%) = \frac{\text{反応物中のスチレン量}(\text{mol}\%) - \text{生成物中のスチレン量}(\text{mol}\%)}{\text{反応物中の量}(\text{mol}\%)} \times 100$$

$$\text{選択性} = \frac{\text{ジエン転化率}(\%)}{\text{臭素価転化率}(\%)}$$

## 請求の範囲

1. パラジウム、アルミナを構成成分とする触媒で、パラジウム微結晶の露出面が主として(100)、及び(110)面で占められ、吸着水素の加熱による脱離ピークが40～90℃、及び120～170℃の温度範囲で観察され、前者の温度範囲と後者の温度範囲で脱離する水素量の割合が4:6～3:7を示すオレフィン化合物類中の高不飽和炭化水素化合物選択水素添加用触媒。

2. パラジウム単位重量当たりの表面積の範囲が1～100 m<sup>2</sup>/g・パラジウム、その含有量が0.02～3.0 wt. %で、担体としてのアルミナの表面積が1～350 m<sup>2</sup>/gである請求の範囲第1項記載のオレフィン化合物類中の高不飽和炭化水素化合物選択水素添加用触媒。

3. パラジウム、アルミナを構成成分とする触媒で、パラジウム微結晶の露出面が主として(100)、及び(110)面で占められ、吸着水素の加熱による脱離ピークが40～90℃、及び120～170℃の温度範囲で観察され、前者の温度範囲と後者の温度範囲で脱離する水素量の割合が4:6～3:7を示すパラジウム・アルミナ触媒存在下に、エチレン中のアセチレン、プロピレン中のプロパジエン及びメチルアセチレン、ブテン中のブタジエン及びエチルアセチレン、分解ガソリン中のジエン化合物類を、水素によって選択的に水素添加する方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03196

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B01J23/44, C07C11/02, C07C5/03, C07C5/09, C10G45/40, C10G35/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> B01J23/44, C07C11/02, C07C5/03, C07C5/09, C10G45/40, C10G35/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997	Jitsuyo Shinan Keisai
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 09-313936, A (Nissan Girdler Catalyst Co., Ltd.), December 9, 1997 (09. 12. 97), Claims (Family: none)	1 - 3
A	JP, 08-229392, A (BASF AG.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claims & DE, 19500366, C1 & EP, 724907, B1	1 - 3
A	JP, 59-123539, A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), July 17, 1984 (17. 07. 84), Claims (Family: none)	1 - 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 9, 1997 (09. 12. 97)

Date of mailing of the international search report

December 24, 1997 (24. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> B01J 23/44, C07C 11/02, C07C 5/03,  
C07C 5/09, C10G 45/40, C10G 35/09

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>8</sup> B01J 23/44, C07C 11/02, C07C 5/03,  
C07C 5/09, C10G 45/40, C10G 35/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1997
日本国公開実用新案公報	1971-1997
日本国登録実用新案公報	1994-1997
日本国実用新案掲載公報	1996-1997

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	J P, 09-313936, A (日産ガードラー触媒株式会社) 9. 12月. 1997 (09. 12. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 08-229392, A (ビーエーエスエフ アクチュエーションシステム) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 特許請求の範囲&DE, 19500366, C1&EP, 724907, B1	1-3
A	J P, 59-123539, A (三菱化成株式会社) 17. 7月. 1984 (17. 07. 84), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 97

国際調査報告の発送日

24.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

印

4D

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3422